



TITLE:

はなひりのきの有効成分の研究 VII.(1) Grayanotoxin II の推定構造式

AUTHOR(S):

中島, 稔; 岩佐, 順吉

CITATION:

中島, 稔 ...[et al]. はなひりのきの有効成分の研究VII.(1) Grayanotoxin II の推定構造式. 防虫科学 1951, 16(1): 32-34

ISSUE DATE:

1951-03-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/156656>

RIGHT:

物質(mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O(mg)	C(%)	(H%)
3.310	8.000	2.370	65.91	8.01
		C ₂₀ H ₃₀ O _n	65.57	8.20

本研究は武居教授の御指導の下に行つたものであり又研究費の一部は文部省科学研究費に依つたものである。併せ深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) 宮島, 武居: 農化 **10**, 1093, (1934); 同誌 **12**, 497 (1936)
- 2) 中島, 岩佐: 防虫科学 **14**, 11 (1949)
- 3) Bredereck: Angw. Chem. **45**, 241 (1932)
- 4) 中島等: 防虫科学 **15**, 30 (1950)

Résumé

α -Dihydro G-II, C₂₀H₃₀O(OH)₄, was oxidized to α -dihydro A (mp. 157-8°) by 1 mol lead-tetracetate or periodic acid, but its acetate was not oxidized. Then, α -dihydro G-II was considered to have one glycol. α -Dihydro A was easily rearranged to α -dihydro B (mp. 247-8°) which had four hydroxyl groups and both showed no characteristic reaction of carbonyl group. It was very unexpected phenomenon that the reaction product, α -dihydro B, had four hydroxyl groups, in spite of that the glycol of α -dihydro G-II, having four hydroxyl groups, was cleaved by lead-tetracetate or periodic acid. As the following reasons, the isopropyl group would be linked to the carbon atom with the tertiary hydroxyl group, and then the tertiary hydroxyl group of α -hydroxy- α , β -dimethyl butyric acid, obtained by alkali

fusion of α -dihydro G-II, was one of the hydroxyl groups of glycol;

1. Each of the hydroxyl groups of the glycol was secondary or tertiary and not primary, because formaldehyde was not produced by lead-tetracetate oxidation.
2. It was proved by Denige's test that the tertiary hydroxyl group in G-II did not remain in the reaction product. Then at least one of the hydroxyl groups of glycol was tertiary.
3. α -Dihydro A was easily oxidized to acetone by KMnO₄.

The above unexpected reactions could be explained reasonably as shown in the figure.

α -Dihydro A was oxidized by CrO₃ to α -dihydro C (mp. 122°) which was easily rearranged to α -dihydro D (mp. 151-2°). α -Dihydro C and D had aldehyde group which was produced by the oxidation of the primary hydroxyl group of α -dihydro A and they showed clearly the silver-mirror reaction and α -dihydro D was oxidized by Ag₂O to the acidic substance. Consequently, α -dihydro G-II had one primary hydroxyl group, because the primary hydroxyl group could not be produced by glycol cleavage.

The reactions of β -compounds were similar to α -compounds and these facts showed that β -compounds were the stereo-isomers of α -compounds.

Studies on the Active Principles of "Leucothoe Grayana" VII: Minoru NAKAZIMA and Zyunkiti IWASA. (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received Feb. 24, 1951, Botyu-Kagaku **16**, 32, 1951 (with English résumé 34)

5. はなひりのきの有効成分の研究 VII. (1) Grayanotoxin II の推定構造式, 中島稔,

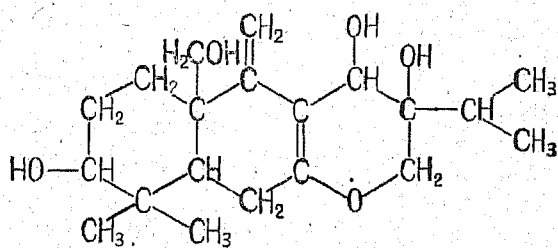
岩佐順吉 (京都大学農薬化学研究室) 26. 2. 24 受理。

私達は前報に於いて Grayanotoxin II (C₂₀H₃₂O₅) が Liebermann 反応を呈し, diterpene alcohol の一種である事を報告し, 又 G-II の KMnO₄ 酸化により, アセトン, 醋酸, 蓊酸, 琥珀酸, 及び dimethylmalonic acid を, 加里溶解により蓊酸, イソ酪酸及び α -hydroxy- α , β -dimethylbutyric acid を単離確認した。又 G-II のオゾン酸化により $>C=CH_2$ 基の存在を確認し更に dihydro A の CrO₃ 酸化により G-II に第一級の水酸基が存在する事も証明した。

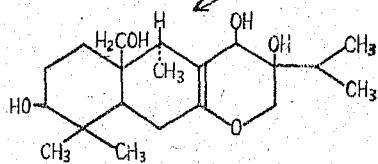
以上の実験により G-II の 20 個の炭素の中 14 個の

炭素の性質は判明し, この中で dimethylmalonic acid の 2 個のメチル基の炭素, α -hydroxy- α , β -dimethyl butyric acid の 6 個の炭素, メチレン基及び第一級水酸基の 2 個の炭素の合計 10 個の炭素は環を形成する事は出来ないから, G-II は残りの 10 個の炭素で環を形成する即ち decaline 核を有するものと思われる。又 G-II の 5 個の酸素の中, 4 個は水酸基でその他にメトキシ基, アセチル基, カルボニル基及び酸基等は存在せず従つて残りの一つの酸素は不活性のエーテル型の酸素と考えられるので G-II は含

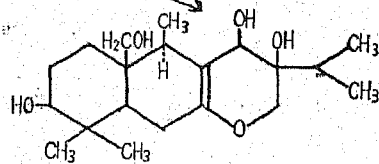
(1) 第 VI 報: 防虫化学 **16**, 28, 1951



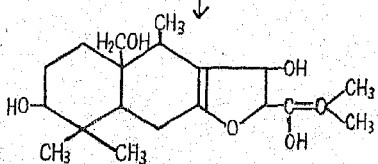
Grayanotoxin-II
mp 197-8°



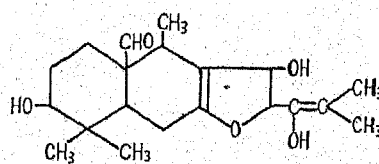
α-H₂ G-II
mp 258-60°



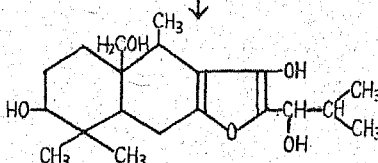
β-H₂ G-II
mp 217°



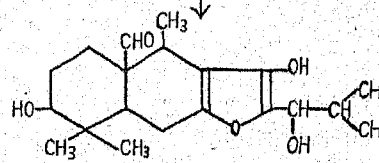
α-H₂ A
mp 157-8°



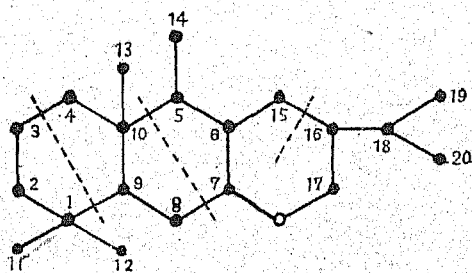
α-H₂ C
mp 122°



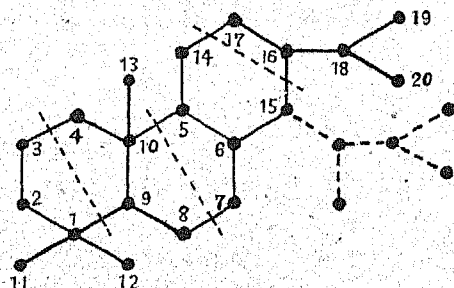
α-H₂ B
mp 246-8°



α-H₂ D
mp 151-2°



Grayanotoxin



Abietic acid

酸素異節環を有する三環性の diterpene alcohol と考えられる。かくすると二重結合は 2 個存在する筈であるがメチレン基の二重結合以外にその存在を証明し得ず、恐らく環内に遮蔽された二重結合が存在するものと思われる。

G-II が diterpene であればその炭素骨格はイソブレン法則を満足せねばならない。G-II が decaline 核を有し且酸化されて dimethylmalonic acid を生成する事に重点を置いて以上の実験事実を満足する様な炭素骨格を考えたと図に示す如くなる。之は abietic acid の炭素骨格とよく似て居る事は興味深い。この炭素骨格に基く G-II の構造式並に前報に於いて報告した一連の反応を考えると図に示す如くなる。(但し β 系列の反応は α 系列と同様であるので省略した。)

G-II を接触還元すると α 及び β の dihydro G-II となるが之は上式に示す様にメチレン基が還元されて生成したメチル基が C_{19} の第一級水酸基に対し α 体は trans 型に β 体は cis 型に結合したと考えられる。従つて予め水酸基をアセチル化しておくとその立体妨害のため β 体が出来難くなる。

次に含酸素異節環の構造であるが之は前報で報告した如く G-II の加里溶解により主としてイソ酪酸が生成し極く僅に α -hydroxy- α , β -dimethylbutyric acid が生成する事及び四醋酸鉛や過沃素酸の酸化反応によりグリコールは酸化開裂するが methyl-isopropyl ketone は生成せず dihydro A が生成する事から考えると C_{17} はメチル基でなく之にエーテル型の酸素が結合し異節環を形成して居ると思われる。更に dihydro A が極めて容易に dihydro B に転移する事は二重結合の転移により不安定構造から安定構造に移つたものと考えられるので C_6 と C_7 の間に二重結合が存在し dihydro B でフラン核を形成して安定化するものと思われる。この様に考えると dihydro B が G-II のグリコールが酸化開裂して生成したにも拘らず依然として 4 個の水酸基を有する事実をよく説明出来る。

G-II の $KMnO_4$ 酸化により琥珀酸や dimethylmalonic acid が生成する事やオゾン酸化により $HCHO$ と不活性のケトン ($C_{10}H_{16}O_6$) が生成する事はこの構造式から容易に考えられる。

然しこの G-II の構造式で C_2 の水酸基は未確定であり又 dihydro A が CrO_3 により容易に酸化されて dihydro C 及び dihydro D が生成するに拘らず dihydro B が酸化剤に極めて安定である事や又 dihydro B の hydroxy-furan 核が果して存在するや否や等に就いては更に研究せねばならない。

Résumé

On the previous papers, we reported that Grayanotoxin-II was a diterpene alcohol, showing the deep red color by the Liebermann's reaction. G-II was decomposed to acetone, acetic acid, oxalic acid, succinic acid and dimethylmalonic acid by $KMnO_4$ oxidation, and by kali-fusion, iso-butyric acid and α -hydroxy- α , β -dimethylbutyric acid were isolated. It was also confirmed that G-II had the methylene group and the primary hydroxyl group. Consequently, by these experimental results, the chemical properties of fourteen carbon atoms of G-II were cleared. Among these carbon atoms, ten carbon atoms, that is, two carbon atoms of two methyl groups of dimethylmalonic acid, six carbon atoms of α -hydroxy- α , β -dimethylbutyric acid and two carbon atoms of methylene and primary hydroxyl groups, could not be the ring carbon atoms and so, by the other ten carbon atoms, the ring of G-II would be formed. The ring of G-II was seemed to be the decaline ring.

Among the five oxygen atoms of G-II, four atoms were hydroxyl groups and one atom would be the inactive oxygen of ether type.

If G-II was a diterpene alcohol, the carbon skeleton of G-II must follow the isoprene rule like abietic acid, as shown in the figure. The presumptive structural formula of G-II, derived from this carbon skeleton and that of reaction products were shown reasonably in this figure but some points of these formulas must be confirmed by the further experiments.

防 虫 科 学 15-IV 正 誤 表

頁	個 所	誤	正	頁	個 所	誤	正
207	表 1 上から 11 行目	Elm greeu	Elm green	209	表 4 下から 8 行目	3.14463	3.14473
〃	表 2 下から 10 行目	1:0.95	1:0.96	〃	〃 〃 4 行目	1.10439	1.10489
209	表 4 上から 3 行目	b (x- \bar{x})	b (X- \bar{x})	211	表 7 〃 30 行目	0.47091	.047091%
〃	〃 〃 〃	tyin	ty in	214	図 3. 下から 1 行目	BaC β , >Ca	Ba, C β >Ca
〃	〃 〃 〃 19 行目	2.85565	3.85565	〃	表 8 〃 1 行目	3	3<